



TITLE:

セルロースの反応機構に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

阪田, 滉

CITATION:

阪田, 滉. セルロースの反応機構に関する研究. 京都大学, 1962, 工学博士

ISSUE DATE:

1962-09-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210947>

RIGHT:

氏 名	阪 田 混 さか た ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1 0 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 25 日
学位の授与要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	セルロースの反応機構に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 堀尾 正雄 教授 櫻田 一郎 教授 岡村 誠三

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はセルロースのザントゲン化、硝化および酢化等の重要な反応をX線回折、赤外線スペクトルおよびペーパークロマトグラフ法等を用いて基礎的に研究したもので7章からなっている。

第1章は研究の目的ならびに研究の概要について記している。

第2章はセルロースのザントゲン化反応を取り扱い、まずアルカリセルロースの気相硫化の過程におけるX線回折像の変化を観察し、アルカリセルロースの干渉が保存されながら回折像が不鮮鋭化しつつ新しい干渉が出現することなどから従来述べられてきたようにザントゲン化が層状格子反応的に進行することを推論している。次に著者はグルコース基の3個の水酸基の反応性の差異をペーパークロマトグラフ法を応用して巧みに解明している。既往の方法では、種々な糖を化学的に分離し分析する方法によっていたが、これは非常に煩雑な操作を要するにもかかわらず結果の信頼度はきわめて低かった。著者はセルロースザンテートを Lieser の方法によってメチルセルロースに転換し、それから得られる種々なメチルグルコースをクロマトグラフ法に附して分別定量して、ザントゲン化反応の起こる位置を明らかにすることを試み、この方法の高い信頼度を綿密な予備実験によって確認している。市販のレーヨンパルプから得られた γ 価70のセルロースザンテートに対する実験結果を見ると、未置換グルコース基27.4%、一置換グルコース基67.7%、二置換グルコース基5.1%で、ごく微量の三置換体をも発見している。また一置換基のうち C_2 42.2%、 C_3 10.6%、 C_6 14.9%、また二置換基のうち $C_{2,3}$ 1.7%、 $C_{2,6}$ 2.6%、 $C_{3,6}$ 0.8%で反応性は $C_2 > C_6 > C_3$ の順である。また γ 価が約50に達するまでは二置換体は生成しないことと、熟成中のザントゲン基の分布の変化についても述べ、さらに反応性の順位が $C_2 > C_6 > C_3$ になる理由を立体化学的に説明している。

第3章はビスコースから調製した未延伸ならびに延伸セルロース皮膜の赤外スペクトルを $600 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の広い範囲にわたって測定し、吸収帯の帰属を論じた結果を記している。この研究において著者は重水素置換を行なった試料、セルロース誘導体、グルコースならびにグルコース誘導体のスペクトルをも測定して比較対照し、さらに赤外二色性を測定して、40余の吸収帯の帰属を試み、それから、水酸基ならびに

水素結合の立体的配位について論じている。またセルロースナイトレートおよびアセテートの赤外スペクトルを測定し、それぞれの吸収帯の帰属の設定を行ない、さらに延伸皮膜について赤外二色性を測定し、置換基の空間的配位について考察している。これ等の研究は後にのべるセルロースの硝化および酢化反応の解析にあたって重要な基礎的資料となっている。

第4章はセルロースの硝化反応の過程を研究した結果を記している。X線干渉法によって硝化その他のセルロースの反応を追跡する研究は過去において多数なされているが、著者はX線法の研究と重水素置換赤外スペクトル法とを併用して一層精密な解析を行なうことを提案し、それが有用なことを証明している。硝化法としては従来多く研究された硫硝混酸を用いる方法と、別に燐硝混酸を用いる方法とを採用している。燐硝混酸をもってビスコース繊維を硝化する際、反応初期においてX線干渉図が不鮮鋭化するとともにセルロースの(101)面の干渉が消失し硝化物に基づく新しい干渉が出現する。著者は燐硝混酸をもって硝化する際には、反応初期においても試薬は既にミセル内に浸達し上記のX線図の変化を示すものと推定している。このことはラミーおよびマーセル化ラミーにおいても同様に認められている。一方種々な置換度の硝化物を重水素置換を行なって、その赤外スペクトルを観察すると、硝化が進むとともにOH基の吸収強度の減少するのは当然ではあるが、反応初期において、非アクセシブルOHが急にアクセシブルOHに転換することが認められる。さらに非アクセシブルOHの吸収帯の微細構造が崩れ水素結合の弛緩が認められる。すなわち燐硝混酸は比較的早くミセル内にも浸達して非アクセシブルOHをアクセシブルにすることが推定されX線干渉の結果とよく対応している。これに反して硫硝混酸を用いた場合、反応の初期においてセルロースの(101)の干渉とそれに対応する硝化物の干渉とが共存する段階があり、反応はミセル不均一的に起こることが推定されている。これに対応して、部分硝化物の重水素置換試料の赤外スペクトルを観察すると、燐硝混酸の場合と異なり、反応が進行してもOHのアクセシビリティはほとんど変化せず、また非アクセシブルOH吸収帯の微細構造も崩れずに保持されている。反応がミセル表面から不均一に進行していることが推定され、X線法と赤外スペクトル法の併用が反応機構の解析に有用であることが述べられている。

第5章は酢化および酢化物の鹼化反応について記している。試料としてはビスコースレーヨン、フィルム、ラミーおよびマーセル化ラミーが用いられている。固相のまま酢化するときは、X線図では、従来の知見と一致してセルロースの干渉とトリアセテートの干渉とが共存する段階が認められ、ミセル内不均一反応が起こると推定される。次に重水素置換した試料の赤外スペクトルを観察すると、最初アクセシブルOHは急激に減少するが非アクセシブルOHの減少は少なく、非晶部分がまず優先的に酢化されることが推定される。さらに反応が進行しても非アクセシブルOH吸収帯の微細構造は明瞭に保持され、ミセル内不均一反応の起こっていることが示唆される。次に固相で酢化してつくったフィルムと溶解法で酢化してつくったフィルムをエタノール-NaOH系で鹼化する場合の過程を重水素置換赤外スペクトル法で追跡すると、前者では、反応の各段階において、生成する非アクセシブルOH吸収帯はセルロースⅡのそれと非常に近似した微細構造をもち、純粋にセルロースⅡの結晶をもつ部分の出現することが示され、鹼化反応が不均一的におこることが推論される。それに対して溶解法でつくったフィルムにおいては非アクセシブルOH吸収帯の微細構造が前者ほど明瞭でなく、明らかに差異のあることが認められる。しかし

両者ともに反応が不均一的に起こることはX線干渉図から推定される。これに対して溶解法でつくったアセテートドーブを酢酸価約50にまで加水熟成し、それからつくったフィルムの赤外吸収スペクトルを見ると、非アクセシブル OH 吸収帯は幅広くなり、分子間水素結合に基づく微細構造が完全に消失している。

これは反応が全体にわたって均一に起こっていることを示すもので予想と一致している。第3, 4章においてセルロースナイトレートおよびアセテートの赤外スペクトルについてのべたが第6章では著者はさらにメチルセルロース, セルロースザンテート, トシルセルロース, トリチルセルロース等のセルロース誘導体ならびに過沃素酸にて酸化されてできるジアルデヒド型酸化セルロースの赤外吸収スペクトルを詳細に研究し、置換基ならびに新しく生成した基にもとづく吸収帯を明らかとなし、その帰属を設定し、さらに各吸収帯の二色性を測定して、各基の立体的配位を推定している。

第7章において著者はエチレンジアミンを用いて木材パルプのセルロースを非晶化させる方法について述べ、得られた非晶化パルプと元のパルプのビスコース化に対する反応性を調べたが、両者にほとんど差異を認めなかったことを記している。アミン処理による僅かの非晶化の効果よりも、マーセル化およびザントゲン化の際の結晶性の変化のほうがはるかに強烈であることにもとづく推論している。酢化についても同様の結果が得られ、これに対して類似の推論が行なわれている。

論文審査の結果の要旨

セルロースの反応性はその結晶性によって支配されるだけでなく、セルロースを構成するグルコース基の3個の水酸基の反応性の差異によっても影響される。著者は従来最も多く用いられてきたX線法に加えて、ペーパークロマトグラフ、赤外スペクトル、重水素置換赤外スペクトルおよび赤外二色性の測定を併用してセルロースの数多の反応を解析している。すなわち第2章ではザントゲン化反応における3個の水酸基の反応性の差異について、第3章では水酸基の反応性につき立体化学的解明を与えるために行なった赤外スペクトルならびに赤外二色性の測定とその解釈について、第4および第5章では硝化、酢化および鹼化反応機構を解析した結果について、第6章ではセルロースザンテート、メチルセルロース、トシルセルロース、トリチルセルロース等について赤外スペクトルならびに二色性より置換基の空間的配位を論じた結果について述べ、第7章では非晶化セルロースの反応性について論じている。

これを要するに、この研究はセルロースの反応機構の解明のために新しい手段を応用して有意義な知見を与えたもので学術上ならびに實際上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。